

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/541589589

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090029 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003844
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 22 日 (22.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-101557 2003 年 4 月 4 日 (04.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化成工業株式会社 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 都郷 成彦 (TO-GOU, Narihiko) [JP/JP]; 〒5203254 滋賀県甲賀郡甲西町岩根中央 3-171 Shiga (JP). 佐藤 雅也 (SATOU, Masaya) [JP/JP]; 〒5203221 滋賀県甲賀郡甲西町三雲 988-14 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1-3 南森町パークビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/090029 A1

(54) Title: EXPANDABLE STYRENE-MODIFIED OLEFIN RESIN PARTICLE, PRE-EXPANDED PARTICLE, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED FOAM

(54) 発明の名称: 発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing expandable styrene-modified olefin resin particles, which comprises infiltrating a readily volatile blowing agent into particles of a styrene-modified olefin resin to obtain expandable resin particles and infiltrating 0.1 to 2.0 parts by weight of a surfactant into 100 parts by weight of the expandable resin particles at a temperature of 10 to 30°C and a pressure of 0.05 to 0.30 MPa.

(57) 要約: 本発明によれば、スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に、易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子 100 重量部に対して界面活性剤 0.1~2.0 重量部を、10~30°C の温度及び 0.05~0.30 MPa の圧力下で含浸させることにより、発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得る発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法が提供される。

明細書

発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体の製造方法

5

技術分野

本発明は、発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体の製造方法に関する。

10 背景技術

スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の発泡成形体は、その優れた耐衝撃性、耐摩耗性及び耐油性から、自動車部品等の機械部品の通箱、電気製品等の緩衝包装材として広く利用されている。

しかしながら、スチレン改質オレフィン系樹脂は、電気絶縁性が高いゆえに、摩擦によって容易に帯電し、ほこり付着によって発泡成形体の外観を損ねるばかりか、内容物に集塵による汚染や静電破壊を引き起こすため、液晶等の電子部品の包装材として使用するには問題があった。

帯電防止を目的として、樹脂粒子の表面に帯電防止剤を被覆した後、発泡剤を含浸させる方法（特開昭63-125537号公報）、発泡性スチレン系樹脂粒子の表面に特定の帯電防止剤を被覆する方法（特公昭59-35923号公報）、帯電防止剤を成形用予備発泡粒子の表面に被覆してから成形品を得る方法（特開昭58-176227号公報）、特定の親水性単量体でオレフィン系樹脂を改質し、更に界面活性剤を含有させておく方法（特開平10-147660号公報）等が知られている。

25 しかしながら、前記、特開昭63-125537号公報に示されるところ

の、樹脂粒子の表面に帯電防止剤を被覆した後発泡剤を含浸させる方法では、含浸時の発泡剤の分散系が不安定となり、樹脂粒子同士の結合が起こりやすいという問題がある。

また、前記特公昭 5 9 - 3 5 9 2 3 号公報に示されるところの、発泡性スチレン系樹脂粒子の表面に、特定の帯電防止剤を被覆する方法では、帯電防止性能を発揮させるための帯電防止剤の添加量が多くなり、予備発泡終了後の予備発泡粒子の流動性が悪化し、発泡体成形時の金型内部への充填が不十分となるという問題がある。

更に、前記特開昭 5 8 - 1 7 6 2 2 7 号公報に示されるところの、帯電防止剤を、成形用予備発泡粒子の表面に被覆してから成形品を得る方法では、成形メーカーでの工程が増加するという問題がある。

更にまた、前記特開平 1 0 - 1 4 7 6 6 0 号公報に示されるところの、特定の親水性単量体でオレフィン系樹脂を改質し、更に界面活性剤を含有させておく方法では、帯電防止性に優れ、しかも割れ、欠け及び水洗によっても直ぐに帯電防止効果を発現する発泡成形体を得られるが、親水性単量体の重合効率が悪く、またその単量体が高価であるため、コストが上昇するという問題がある。

発明の開示

20 本発明の発明者等は、これらの問題を解決するために研究を重ねた結果、スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に、易揮発性発泡剤を含浸させた後、界面活性剤を加圧下で混合して含浸させることによって、帯電防止性に優れた発泡性樹脂粒子が得られることを見だし、本発明に至った。

かくして本発明によれば、スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に、易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子 1 0 0 重

量部に対して界面活性剤 0.1～2.0 重量部を、10～30℃の温度及び 0.05～0.30 MPa の圧力で含浸させることにより、発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得る発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法が提供される。

- 5 更に、本発明によれば、上記方法により得られた発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を、ゲージ圧力 0.01～0.10 MPa の水蒸気で加熱することで予備発泡させることにより、予備発泡粒子を得る予備発泡粒子の製造方法が提供される。

- また、本発明によれば、上記方法により得られた予備発泡粒子を、ゲージ
10 圧力 0.05～0.15 MPa の水蒸気で加熱することで発泡成形させることにより、発泡成形体を得る発泡成形体の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、実施例及び比較例の発泡性樹脂粒子の製造用装置の概略図である
15 。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、易揮発性発泡剤を含浸させた発泡性樹脂粒子を、加圧下で界面活性剤を含浸させることを特徴の一つとしている。

- 20 この工程により、発泡性樹脂粒子表面付近に界面活性剤を高濃度で存在させることができるので、優れた帯電防止効果を発泡性樹脂粒子に付与することができる。

- 更に、混合時に、発泡性樹脂粒子同士が衝突することで、界面活性剤が前記粒子に強固に付着し、更に界面活性剤はその一部が樹脂粒子内部に浸透する
25 ため、水洗しても帯電防止効果を維持できる。

また、発泡成形しても、成形体内部に界面活性剤が存在するので、成形体の断面も帯電防止効果を発揮することができる。なお、本明細書において、発泡性樹脂粒子、予備発泡粒子及び成形体が、 $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下の表面固有抵抗値（帯電防止レベル）を有している場合を帯電防止性があると判断する

5 。

なお、界面活性剤と発泡性樹脂粒子を混合した後に、易揮発性発泡剤を含浸させると、界面活性剤が発泡性樹脂粒子内部に吸収され、発泡性樹脂粒子表面に存在する量が少なくなるため、上記帯電防止レベルを実現するためには、発泡性樹脂粒子 100 重量部に対し 3 重量部を超える界面活性剤が必要

10 となる。

このように多量の界面活性剤を使用すると、発泡性樹脂粒子の取出し時に、界面活性剤が泡立つため、発泡樹脂粒子がべとついて取り出し難くなり、成形性に悪影響を与える場合がある。そのため、生産上支障をきたす場合がある。

15 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明に使用するスチレン改質オレフィン系樹脂粒子とは、ポリオレフィン系樹脂をポリスチレン系樹脂で改質した樹脂粒子を意味する。ここで、改質とは、ポリオレフィン系樹脂粒子に、単にスチレン系モノマーを含浸させて重合させること、ポリオレフィン系樹脂粒子に、スチレン系モノマーを含浸させてグラフト重合させること、及びその両方の場合を意味する。

ポリスチレン系樹脂は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のモノマー由来の樹脂が挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂は、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体等のポリエチレン系樹脂、

ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンー１ーブテン共重合体等のポリプロピレン系樹脂、及びこれら重合体を架橋させたものが挙げられる。これらポリオレフィン系樹脂の内、ポリエチレン系樹脂が好ましい。

- 5 また、本発明の目的効果を阻害しない範囲で、他の樹脂を併用してもよい。

- ポリスチレン系樹脂の量は、ポリオレフィン系樹脂 100 重量部に対して 25～500 重量部の割合であることが好ましく、より好ましくは 50～400 重量部であり、更に好ましくは、100～250 重量部である。25 重量部未満では、ポリスチレン系樹脂成分の剛性が良好であるという特性が発現し難い。また、易揮発性発泡剤の保持性が極端に悪くなるため、低密度化が困難であり、発泡成形性にも乏しくなるので好ましくない。また、500 重量部を超える場合、ポリオレフィン系樹脂成分の弾性が高く、耐油性、耐衝撃性が良好であるという特性が発現し難いので好ましくない。更にこの場合、ポリオレフィン系樹脂成分の内部にスチレンが十分に吸収されず、スチレンが単独で重合するため、多量の重合体粉末を発生する場合があるので好ましくない。
- 10
- 15

- スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子は、例えば、特公昭 51-46138 号公報、特公昭 59-3487 号公報、特公昭 63-28443 号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂粒子が分散保持された水性媒体中にスチレン系モノマーを加えて重合させることで得られる。
- 20

以下、本発明を、より具体的に説明する。

- まず、前記ポリオレフィン系樹脂粒子において、その形状は、特に限定されないが、金型への充填性を考慮すると、円筒状ないしは略球状であることが好ましい。特に、ポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒子径は 0.2～1.
- 25

5 mmであることが好ましい。平均粒子径が0.2 mm未満の場合、発泡剤の保持性が低くなり、低密度化が困難となるため好ましくない。また、1.5 mmを超える場合、充填性が悪くなるだけでなく成形体の薄肉化も困難となるため好ましくない。

- 5 ポリオレフィン系樹脂粒子の改質は、水性懸濁液中で行われる。水性懸濁液を構成する水性媒体としては、水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）との混合媒体が挙げられる。この混合媒体の場合、水に水溶性溶媒を50重量%程度混合したものであってもよい。

- 10 ポリオレフィン系樹脂粒子を水性媒体に分散保持するために、分散剤を使用することができる。分散剤としては、特に限定されず、公知のものをいずれも使用することができる。具体的には、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物等が挙げられる。

水性懸濁液中のポリオレフィン系樹脂粒子に、スチレン系モノマーを含浸させかつ重合させることで、ポリオレフィン系樹脂粒子の改質が行われる。

- 15 スチレン系モノマーの重合には、重合開始剤を使用できる。重合開始剤としては、一般にスチレン系モノマーの懸濁重合開始剤として用いられているものを使用できる。

- すなわち、ポリオレフィン系樹脂粒子の水性懸濁液中に、重合開始剤を溶解せしめたスチレン系モノマーを徐々に添加し、80～100℃で、3～5
20 時間重合を行う。なお、重合後に130～140℃に昇温し、1～3時間保持することで、残存するスチレン系モノマーが低減し、発泡成形品の収縮が抑えられるのでより好ましい。

- これらには、例えば、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,
25 5-ジメチルー2,5-ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサン、*tert*-ブチルパ

ーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘエキシルカーボネート等の有機過酸化物がある。これらの重合開始剤は、単独もしくは2種以上を併用してもよい。

- 重合開始剤の使用量は、スチレン系モノマー100重量部に対して、0.1~0.9重量部が好ましい。0.1重量部未満では、スチレン系モノマーの重合が不十分となり易く、ポリオレフィン系樹脂粒子中にスチレン系モノマーが多く残存するため、成形時の収縮が起こり易くなり好ましくない。0.9重量部を超える重合開始剤の使用は、ポリスチレン系樹脂の分子量を低くする。良好な物性を得るためには、スチレン分の分子量は20万~40万程度が好ましいが、0.9重量部を超える量では、これを下回るものしか得られない場合が多い。

最後に、重合中もしくは重合終了後のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に、易揮発性発泡剤を含浸させることによって、発泡性樹脂粒子を得ることができる。

- 易揮発性発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン等の炭化水素、HFC-142b、HFC-134a、HFC-123等のフッ化炭化水素等を、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。発泡剤の使用量は、目的とする成形体の発泡倍数によって決定されるが、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、10~30重量部であることが好ましい。

- 更に、発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の発泡及び成形を容易に行なうために、トルエン、シクロヘキサン、エチルベンゼン等の発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子10.0重量部に対して、2重量部以下であることが好ましい。

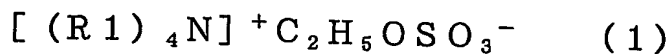
上記のようにして得られた発泡性樹脂粒子は、界面活性剤と加圧下で混合することで、本発明の発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることができる。

本発明で利用できる界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミド、アルキルジエタノールアミン、ポリアルキレングリコール誘導体等の非イオン系界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルホスフェート等のアニオン系界面活性剤、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリウムベタイン等の両性界面活性剤等を挙げることができる。なお、界面活性剤の種類により異なるが、全炭素数が5～20個の範囲の界面活性剤を使用することが好ましい。

この中でも、特に、水又は水性媒体に溶解させた界面活性剤の使用が、短時間で発泡性樹脂粒子表面に界面活性剤を均一に付着させることができるという点で好ましい。このような界面活性剤として、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ラウリルベタインが挙げられる。溶解させる濃度は15～75重量%が好ましい。溶解させる濃度が15重量%未満では、発泡性樹脂粒子表面に帯電防止剤を含浸させる効率が悪くなり、75重量%を超えると粘性が高くなり、短時間で発泡性樹脂粒子表面に界面活性剤を均一に付着させることが難しくなる。なお、ここで水性媒体とは、水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）の混合媒体等を意味する。

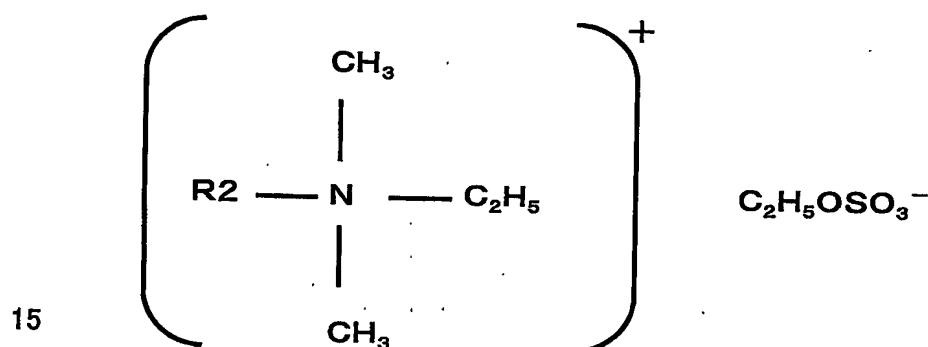
また、優れた帯電防止性と発泡性樹脂粒子の流動性を損なわず、成形時の充填性に悪影響を与えない点で、カチオン系界面活性剤が好ましい。その中でも、特に、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩が好ましい。脂肪族アル

キル第4級アンモニウム塩は、一般式(1)



で表すことができる。一般式(1)中、R1は、同一又は異なって、分岐していてもよい炭素数1～17のアルキル基であることが好ましい。更に4個のR1の内、3つは炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。加えて、4個のR1の内、残りの1つは炭素数5～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数9～14であることが更に好ましく、炭素数12であることが特に好ましい。特に好ましい脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩としては、以下の一般式(2)の塩が挙げられる。

10



(上記式中、R2は、炭素数5～20の直鎖上又は分岐状のアルキル基を意味する)

20 なお、上記一般式(2)中、R2は、直鎖状のアルキル基であることが好ましい。例えば、第一工業製薬社製のカチオーゲンESLは、R2が直鎖状のアルキル基の場合に含まれる。

また、10～30℃の温度で液状である界面活性剤は、水性媒体に溶解させなくても、短時間で発泡性樹脂粒子表面に界面活性剤を均一に付着させる
25 ことができるという点で好ましい。このような界面活性剤として、ポリオキ

シエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレングリコールモノオレートが挙げられる。

- 界面活性剤の添加量は、発泡樹脂粒子 100 重量部に対して、0.1～2.0 重量部であり、好ましくは 0.5～1.5 重量部である。0.1 重量部
- 5 未満の場合、発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体に所望の帯電防止性を付与できないので好ましくない。また、2.0 重量部を超えると発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子及び予備発泡粒子がべとつくため、取り扱いが困難となり好ましくない。更に、予備発泡粒子の成形金型への充填が困難となり、また得られる発泡成形体がべとつ
- 10 き、かえって埃が付着し易くなるので好ましくない。

界面活性剤の含浸は加圧下で行われる。具体的には、含浸温度 10～30℃で、含浸圧力 0.05～0.30 MPa の条件下で含浸を行なう。より好ましい含浸温度は、15～25℃であり、含浸圧力は 0.10～0.25 MPa である。

- 15 含浸温度が 10℃未満で含浸圧力が 0.05 MPa 未満であると、界面活性剤の発泡性樹脂粒子表面への浸透が悪く、発泡成形体断面で十分な帯電防止性が得られない。また、含浸温度が 30℃を超えて含浸圧力が 0.30 MPa を超えると、界面活性剤の発泡性樹脂粒子中への浸透速度が速く、少量の帯電防止剤では発泡成形体表面の十分な帯電防止性が得られない。

- 20 なお、発泡性樹脂粒子と界面活性剤の混合に使用できる装置は、特に限定されず、例えば、密閉型回転式混合機が挙げられる。

- 上記のようにして得られた発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子は、公知の方法（例えば、ゲージ圧力 0.01～0.10 MPa の水蒸気で加熱）で所定の密度に予備発泡させることによって、予備発泡粒子とすることが
- 25 できる。

更に、予備発泡粒子を金型内に充填し、再度加熱して予備発泡粒子同士を熱融着させることで、発泡成形体を得ることができる。加熱用の媒体は、ゲージ圧力0.05～0.15MPaの水蒸気が好適に使用される。発泡成形体の密度は、12～200kg/m³が好ましい。12kg/m³より低密度にすると十分な強度が得られず、200kg/m³より高密度では軽量化ができないため好ましくない。

本発明の発泡成形体は、種々の用途に使用できるが、特に自動車部品等の機械部品の通い箱、電気製品の緩衝包装材等に好適に使用できる。

実施例

10 以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(嵩倍数の測定)

発泡粒子の嵩倍数は、JIS K 6767に準拠して以下の式により求めた。

15
$$A(\text{倍}) = (V/W) \times \rho$$

A : 嵩倍数

V : 発泡粒子の嵩体積 (cm³)

W : 発泡粒子の重量 (g)

ρ : ポリオレフィン系樹脂の密度 (g/cm³)

20 (表面固有抵抗値の測定)

発泡成形体を温度20℃、湿度65%の恒温恒湿室内に3日以上放置し、発泡成形体表面(a)と発泡成形体断面(b)の表面固有抵抗値を測定する。更に、発泡成形体表面を純水にて直径1cmの蛇口より毎秒100mlの水量で1分間水洗し、その後、発泡成形体表面の付着水分をタオルペーパー
25 で除去した後、温度20℃、湿度65%の恒温恒湿室内に3日以上放置し、

水洗した発泡成形体表面（c）の表面固有抵抗値を測定する。表面固有抵抗値の測定には、東亜電波工業社製超絶縁計SM-10Eを用い、JIS K 6911に準じて測定する。なお、（a）、（b）及び（c）とも、表面固有抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であれば、その発泡成形体は帯電防止性を有

5 すると判断する。

（分子量の測定）

試料の作製：スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子50mgをカッターナイフで中心線に沿って2分割し、20℃でTHF10mlに24時間浸漬させてスチレン成分をTHFに溶解させ、このTHF溶液を測定用試料とする

10 。

重合体の平均分子量（Mw）は、GPC（Gel Permeation Chromatography）によって以下の条件で測定した。

測定装置：東ソー社製 高速GPC装置 HLC-8020

15 カラム：積水ファインケミカル社製 HSG-60S×2本

HSG-40H×1本

HSG-20H×1本

測定条件：カラム温度：40℃

移動相：THF（テトラヒドロフラン）

流量：1.0ml/分

20 注入量：500ml

検出器：東ソー社製 RID-6A

試料の分子量測定：試料の分子量測定に当たっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択した。また本発明においてポリスチレンの検量線は、重量平均分子量が2.7

4×10^3 、 1.91×10^4 、 1.02×10^5 、 3.55×10^5 、 2.89×10^6 、 4.48×10^6 である東ソー社製の6個のポリスチレン標準試料（TSKスタンダードポリスチレン）を用いて作成した。

実施例 1

- 5 内容積100リットルのオートクレーブ内に、純水45kg及び分散剤としてピロリン酸マグネシウム300g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（25%水溶液）50gを加えて水性媒体とした。

次に、酢酸ビニル5%含有ポリエチレン（日本ポリエチレン社製 ノバテックEVALV121）を押出機を用いて、平均粒径1mmの粒子とした。

- 10 この粒子12kgを前記水性媒体に懸濁し、ジクミルパーオキサイド85g、ベンゾイルパーオキサイド40g、t-ブチルパーオキサイド4gを、スチレン23kgに溶解したものを徐々に添加し、90℃で4時間重合を行った。その後140℃に昇温し、同温度で2時間保持した。

- その後、常温に冷却した後、内容物を水と分離して取り出し、水洗により
15 分散剤を除去して、上記ポリエチレン100重量部とポリスチレン202重量部とからなるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（分子量：約30万）を得た。

内容積50リットルの耐圧で密閉可能な図1に示すV型ブレンダー1に前記スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子15kgを加え、密閉し攪拌した。

- 20 次に、V型ブレンダー1に接続された耐圧容器2にブタン（イソブタン：ノルマルブタンの体積比率が3：7）2kgを秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V型ブレンダー内温度を70℃に4時間維持した後、15℃まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液（第一工業製薬社製カチオーゲンESL：上記一般式（2）中、R₂が-（CH₂）
25 ₁₁CH₃のアルキル基の塩を含む、濃度50%）150gを耐圧容器2に入

れ、窒素加圧にてV型ブレンダー1に圧入した。次に、V型ブレンダー内温度を15℃、内圧を0.17MPaの条件下で30分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

5 なお、図1中、3は発泡剤保持容器、4は界面活性剤投入口、5は温度計、6は圧力計、7は圧抜きバルブ、8は粒子投入取出口、9は温水又は冷水入口、10は温水又は冷水出口、11はV型ブレンダーの攪拌子の回転方向を意味する。

得られた発泡樹脂粒子を直ちにバッチ式発泡機に入れ、ゲージ圧力0.03MPaの水蒸気にて嵩倍数20倍に予備発泡させて予備発泡粒子とし、その後室温で24時間保存した。

そして、この予備発泡粒子を400×300×100mmの成形機の金型内に充填し、ゲージ圧力0.08MPaの水蒸気を60秒間注入して加熱発泡させた。その後5分間冷却してから発泡成形体を取り出した。

15 界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

実施例2

脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液を225gとしたこと以外は、実施例1と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

20 実施例3

脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液を450gとしたこと以外は、実施例1と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

実施例4

25 脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液の代わりに、常温(25℃

）で黄色液体のポリオキシエチレンラウリルアミン（日本油脂社製エレガン S-100）を 150 g 使用したこと以外は、実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

5 実施例 5

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の水溶液の代わりに、常温（25℃）で黄色透明粘調液体のドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（25%水溶液、花王社製ネオベレックス F-25）を 600 g 使用したこと以外は、実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合

10 条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

実施例 6

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の水溶液の代わりに、常温（25℃）で淡黄色液体のラウリルベタイン（31%水溶液、花王社製アンヒトール 20BS）を 484 g 使用したこと以外は、実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

15 得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

実施例 7

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の水溶液を 300 g としたこと以外は、実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

実施例 8

実施例 1 と同じ内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な図 1 に示す V 型ブレンダー 1 に、実施例 1 で得たスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子 15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 に、ブタン（イソブタン：ノルマルブタンの比率が 3：7）2 kg を秤量

し、窒素加圧にて圧入した。そして、V型ブレンダー内温度を70℃に4時間維持した後、25℃まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液（実施例1と同じ）300gを耐圧容器に入れ、窒素加圧にてV型ブレンダー1に圧入した。次に、V型ブレンダー内温度を25℃、
5 内圧を0.25MPaの条件下で30分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例1と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

10 実施例9

実施例1と同じ内容積50リットルの耐圧で密閉可能な図1に示すV型ブレンダー1に、実施例1で得たスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子15kgを加え、密閉し攪拌した。次に、V型ブレンダー1に接続された耐圧容器2に、ブタン（イソブタン：ノルマルブタンの比率が3：7）2kgを秤量
15 し、窒素加圧にて圧入した。そして、V型ブレンダー内温度を70℃に4時間維持した後、12℃まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液（実施例1と同じ）300gを耐圧容器に入れ、窒素加圧にてV型ブレンダー1に圧入した。次に、V型ブレンダー内温度を12℃、内圧を0.10MPaの条件下で30分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒
20 子を取り出した。

次に、実施例1と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

実施例10

25 内容積100リットルのオートクレーブ内に、純水53kg及び分散剤と

してピロリン酸マグネシウム 280 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（実施例 5 と同じ） 50 g を加えて水性媒体とした。次に、酢酸ビニル 5 % 含有ポリエチレン（日本ポリエチレン社製 ノバテック EVA LV121）を、押出機を用いて、平均粒径 1 mm の粒子とした。

- 5 この粒子 17 kg を、前記水性媒体に懸濁し、ジクミルパーオキサイド 65 g、ベンゾイルパーオキサイド 30 g、*t*-ブチルパーオキサイド 3.4 g をスチレン 17 kg に溶解したものを徐々に添加し、90℃で3時間重合を行なった。その後 140℃に昇温し、同温度で2時間保持した。

- その後、常温（25℃）に冷却した後、内容物を水と分離して取り出し、
10 水洗により分散剤を除去して、上記ポリエチレン 100 重量部とポリスチレン 105 重量部とからなるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（分子量：約 30 万）を得た。

次に、このスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。

- 15 界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

実施例 11

- 内容積 100 リットルのオートクレーブ内に、純水 40 kg 及び分散剤として、ピロリン酸マグネシウム 250 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ（実施例 5 と同じ） 60 g を加えて水性媒体とした。次に、ポリエチレン（日本ユニカー社製 TUF-2032）を押出機を用いて、平均粒径 1 mm の粒子とした。

- この粒子 12 kg を、前記水性媒体に懸濁し、ジクミルパーオキサイド 70 g、*t*-ブチルパーオキサイド 2 g を、スチレン 28 kg に溶解したものを徐々に添加し、100℃で4時間重合を行なった。その後 140℃に昇温

し、同温度で2時間保持した。

その後、常温（25℃）に冷却した後、内容物を水と分離して取り出し、水洗により分散剤を除去して、上記ポリエチレン100重量部とポリスチレン233重量部とからなるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（分子量：

5 約35万）を得た。

次に、このスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を使用したこと以外は、実施例1と同様に発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

10 実施例12

ブタンをペンタン（イソペンタン：ノルマルペンタンの比率が2：8）1.5kgにしたこと以外は実施例1と同様に発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

15 比較例1

実施例1と同じ内容積50リットルの耐圧で密閉可能なV型ブレンダー1に実施例1と同じスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子15kg及び脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液450gを加え、密閉し攪拌しながら、ブタン（イソブタン：ノルマルブタンの比率が3：7）2kgを圧入した。次に、V型ブレンダー内温度を70℃に4時間維持した後、15℃まで冷却し、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例1と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

25 比較例2

脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液を24gとしたこと以外は、実施例1と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

比較例3

- 5 脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液を900gとしたこと以外は、実施例1と同様に発泡性樹脂粒子を得た。しかしながら、V型ブレンダー1から発泡性樹脂粒子を取り出す際の泡立ちがひどく、それから得られる予備発泡粒子の流動性が悪いため成形金型への充填が悪くなり、良好な発泡成形体を得ることができなかった。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件を表1に示す。

比較例4

- 実施例1と同じ内容積50リットルの耐圧で密閉可能なV型ブレンダー1に実施例1と同じスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子15kgを加え、密閉し攪拌した。次に、V型ブレンダー1に接続された耐圧容器2にブタン（
15 イソブタン：ノルマルブタンの比率が3：7）2kgを秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V型ブレンダー内温度を70℃に4時間維持した後、30℃まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の水溶液（実施例1と同じ）150gを耐圧容器に入れ、窒素加圧にてV型ブレンダー1に圧入した。次に、V型ブレンダー内温度を30℃、内圧を0.35
20 MPaの条件下で30分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例1と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

比較例5

- 25 実施例1と同じ内容積50リットルの耐圧で密閉可能なV型ブレンダー1

に実施例 1 と同じスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子 15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダーに接続された耐圧容器 2 にブタン（イソブタン：ノルマルブタンの比率が 3：7）2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、35℃ まで冷却した。その後、圧抜きバルブ 7 を開き、内圧を 0 MPa（大気圧）とした。そして、圧抜きバルブ 7 を開いたまま、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の水溶液（実施例 1 と同じ）150 g を V 型ブレンダー 1 に入れた。次に、V 型ブレンダー内温度を 35℃、内圧を 0 MPa の条件下で 30 分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

比較例 6

実施例 1 と同じ内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダー 1 に実施例 1 と同じスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子 15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 にブタン（イソブタン：ノルマルブタンの比率が 3：7）2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、15℃ まで冷却した。その後、圧抜きバルブ 7 を開き、内圧を 0 MPa（大気圧）とした。そして、圧抜きバルブ 7 を開いたまま、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の水溶液（実施例 1 と同じ）150 g を V 型ブレンダー 1 に入れた。次に、V 型ブレンダー内温度を 15℃、内圧を 0 MPa の条件下で 30 分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗

抗値を表 1 に示す。

比較例 7

実施例 1 と同じ内容積 5 0 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダー 1
に実施例 1 と同じスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子 1 5 k g を加え、密
5 閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 にブタン（
イソブタン：ノルマルブタンの比率が 3 : 7）2 k g を秤量し、窒素加圧に
て圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 7 0 °C に 4 時間維持した後、
5 °C まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の水溶液
（実施例 1 と同じ）1 5 0 g を耐圧容器に入れ、窒素加圧にて V 型ブレンダ
10 ー 1 に圧入した。次に、V 型ブレンダー内温度を 5 °C、内圧を 0 . 0 6 M P
a の条件下で 3 0 分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

表 1

	スチレン改質 ポリエチレン 系樹脂粒子 の種類	発泡剤		界面活性剤		混合条件	表面固有抵抗値 (Ω)		
		種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)		成形品 表面 (a)	成形品 断面 (b)	水洗した 成形品表面 (c)
実施例 1	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	15°C 0.17MPa	2×10 ¹¹	5×10 ¹¹	5×10 ¹¹
実施例 2	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.75	15°C 0.17MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	1×10 ¹¹
実施例 3	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	1.5	15°C 0.17MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	1×10 ¹¹
実施例 4	a	ブタン	13.3	ホリキエチレンジアリルアミン	1.0	15°C 0.17MPa	1×10 ¹¹	3×10 ¹¹	4×10 ¹¹
実施例 5	a	ブタン	13.3	トデシルベンゼン硫酸ソーダ*	1.0	15°C 0.17MPa	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹	5×10 ¹¹
実施例 6	a	ブタン	13.3	テカリルペタリン	1.0	15°C 0.17MPa	2×10 ¹¹	4×10 ¹¹	6×10 ¹¹
実施例 7	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	1.0	15°C 0.17MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	1×10 ¹¹
実施例 8	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	1.0	25°C 0.25MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁰	3×10 ¹¹
実施例 9	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	1.0	12°C 0.10MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹¹	1×10 ¹¹
実施例 10	b	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	15°C 0.17MPa	2×10 ¹¹	3×10 ¹¹	5×10 ¹¹
実施例 11	c	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	15°C 0.17MPa	1×10 ¹¹	5×10 ¹¹	5×10 ¹¹
実施例 12	a	ペンタン	10.0	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	15°C 0.17MPa	1×10 ¹¹	5×10 ¹¹	5×10 ¹¹
比較例 1	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	1.5	—	1×10 ¹³	1×10 ¹³	1×10 ¹³
比較例 2	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.08	15°C 0.17MPa	3×10 ¹²	1×10 ¹³	3×10 ¹³
比較例 3	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	3.0	15°C 0.17MPa	*		
比較例 4	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	30°C 0.35MPa	1×10 ¹³	1×10 ¹¹	3×10 ¹³
比較例 5	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	35°C 0MPa	1×10 ¹²	1×10 ¹¹	1×10 ¹⁴
比較例 6	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	15°C 0MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴
比較例 7	a	ブタン	13.3	脂肪族7メチル第4級アモニウム塩	0.5	5°C 0.06MPa	1×10 ¹⁰	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁵

なお、表 1 において、a、b、c、ブタン、ペンタン及び*は、次の内容を意味する。

a：実施例 1 に記載のポリエチレン 100 重量部とポリスチレン 202 重量部とからなるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（分子量：約 30 万）

5 。

b：実施例 10 に記載のポリエチレン 100 重量部とポリスチレン 105 重量部とからなるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（分子量：約 30 万）。

c：実施例 11 に記載のポリエチレン 100 重量部とポリスチレン 233 重量部とからなるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（分子量：約 35 万）。

ブタン：イソブタン対ノルマルブタンの体積比率が 3 対 7 のもの。

ペンタン：イソペンタン対ノルマルペンタンの体積比率が 2 対 8 のもの。

*：反応器からの抜き出し時の泡立ちひどい。予備発泡粒の流動性悪く、
15 充填不良の為成形不可。

実施例 1 と比較例 4～7 から、本発明の範囲の温度及び圧力条件下で界面活性剤を発泡性樹脂粒子に含浸させることで、優れた表面固有抵抗値の発泡成形体を得ることができる。

20 実施例 3 と比較例 1 から、発泡剤の含浸後に、界面活性剤を含浸させることで、優れた表面固有抵抗値の発泡成形体を得ることができる。

実施例 1～12 と比較例 2 及び 3 から、界面活性剤の使用量を本発明の範囲内とすることで、優れた表面固有抵抗値の発泡成形体を得ることができる。

25 以上のように、本発明によれば、スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易

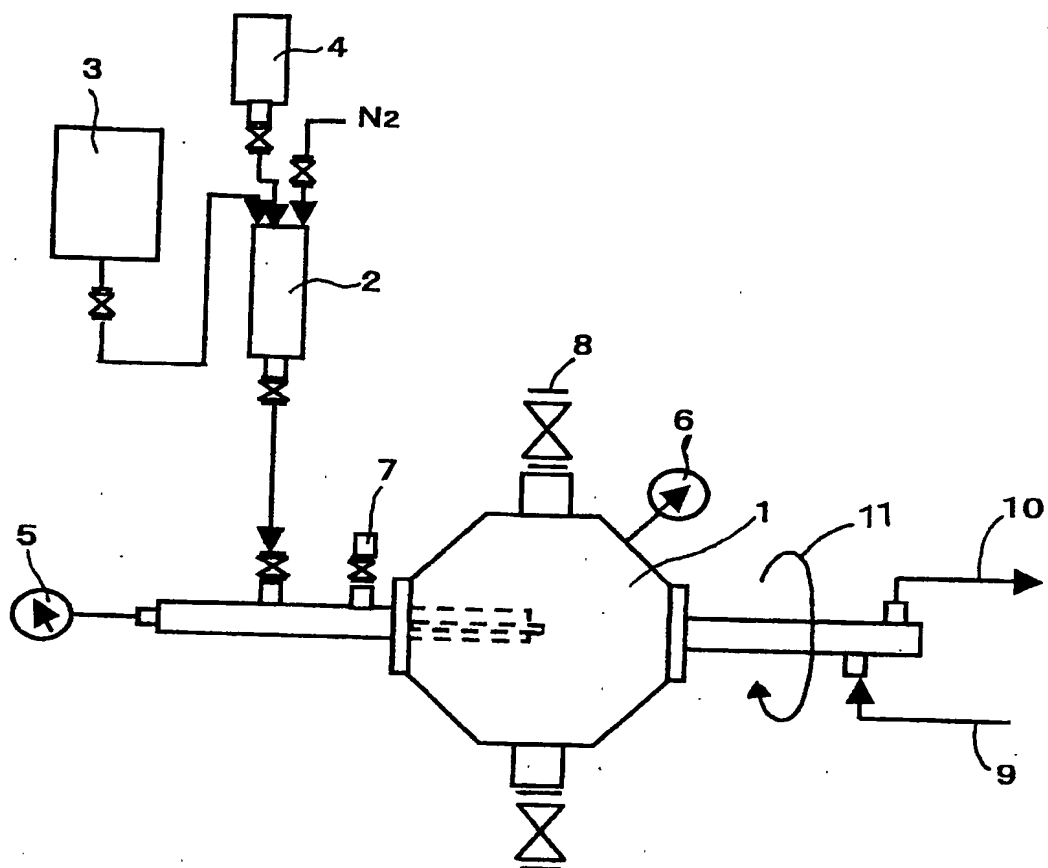
揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子に特定の条件下で界面活性剤を含浸させることにより、高価な親水性単量体を共重合させた樹脂粒子を使用しなくても、帯電防止性の優れた発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることができる。本発明の方法は、容易な生産方法であり、経済的である。

また、上記発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子から得られる発泡成形体は、その表面だけでなく、内部にも界面活性剤が含まれているので、割れ、欠け、水洗いしても帯電防止性を有している。そのため、液晶等の電子部品の包装材に使用することができる。

請求の範囲

1. スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子 100 重量部に対して界面活性剤 0.1~2.0 重量部を、10~30℃の温度及び 0.05~0.30 MPa の圧力下で含浸させることにより、発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得る発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。
2. 前記界面活性剤が、水性媒体に溶解している請求項 1 に記載の発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。
3. 前記界面活性剤が、カチオン系界面活性剤である請求項 1 に記載の発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。
4. 前記界面活性剤が、10~30℃で液状である請求項 1 に記載の発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。
5. 請求項 1 に記載の方法により得られた発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を、ゲージ圧力 0.01~0.10 MPa の水蒸気で加熱することで予備発泡させることにより、予備発泡粒子を得る予備発泡粒子の製造方法。
6. 請求項 5 に記載の方法により得られた予備発泡粒子を、ゲージ圧力 0.05~0.15 MPa の水蒸気で加熱することで発泡成形させることにより、発泡成形体を得る発泡成形体の製造方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J9/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J9/22Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-239253 A (Kaneka Corp.), 17 September, 1993 (17.09.93), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 58-152027 A (Kaneka Corp.), 09 September, 1983 (09.09.83), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 10-130421 A (Mitsubishi Chemical BASF Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May, 2004 (18.05.04)Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 05-239253 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 09. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 58-152027 A (鐘淵化学工業株式会社) 1983. 09. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-130421 A (三菱化学ビーエーエスエフ株式 社) 1998. 05. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 05. 2004

国際調査報告の発送日

01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3456